

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57175138 A**

(43) Date of publication of application: **28.10.82**

(51) Int. Cl

C07C 47/198
C07C 45/38
// B01J 23/89

(21) Application number: **56060647**

(22) Date of filing: **23.04.81**

(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(72) Inventor: **KIYOURA TADAMITSU**
SUDO ISAMU
KOGURE YASUO

(54) PREPARATION OF ALKOXYALDEHYDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an alkoxyaldehyde useful as a precursor for synthesizing serine, etc. by the Strecker reaction in high yield at a low cost, by oxidizing and dehydrogenating an alkoxyalcohol in the presence of a silver catalyst containing a small amount of copper.

CONSTITUTION: A compound of the formula $R_1-O-CR_2R_3CH_2OH$ (R_1 is 1W4C alkyl; R_2 and R_3 are H or 1W2C alkyl) is oxidized and dehydrogenated to give a

compound of the formula $R_1-O-CR_2R_3CHO$. In the process, the reaction is carried out in the presence of a silver catalyst containing less than 5wt%, preferably 0.1W3wt%, based on the silver, copper. The catalyst is preferably used in the form supported on a carrier in an amount of 2W15wt% supported thereon and prepared as follows: for example, a carrier is dipped in an aqueous solution of silver nitrate and copper nitrate, calcined at 200W500°C in air and hydrogenated at 200W400°C just before the use in the reaction.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-175138

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 47/198
45/38
// B 01 J 23/89

識別記号

庁内整理番号
7824-4H
6674-4G

④ 公開 昭和57年(1982)10月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ アルコキシアルデヒドの製造法

① 特 願 昭56-60647
② 出 願 昭56(1981)4月23日
③ 発 明 者 清浦忠光
鎌倉市梶原1471
④ 発 明 者 須藤勇

横浜市戸塚区矢部町1541

⑤ 発 明 者 小暮靖雄
横須賀市馬堀海岸4-1-3-205
⑥ 出 願 人 三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1 発明の名称

アルコキシアルデヒドの製造法

2 特許請求の範囲

1) 一般式 $R_1-O-CR_2R_3CH_2OH$ (R_1 は炭素数1~4のアルキル基、 R_2 および R_3 は水素原子、または、炭素数1~2のアルキル基を示す) で表わされるアルコキシアルコールを酸化脱水素して、一般式 $R_1-O-CR_2R_3CHO$ (R_1 , R_2 および R_3 は前記と同様の意味を示す) で表わされるアルコキシアルデヒドを製造するに際し、銀に対して、5 wt% に満たない銅を含有する銀触媒の存在下に酸化脱水素することを特徴とするアルコキシアルデヒドの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、アルコキシアルコールを酸化脱水素して、アルコキシアルデヒドを製造する方法に関する。

一般にアルコールを脱水素または酸化脱水素

して、アルデヒドを製造する技術は古くから公知である。例えば、メタノールを銀触媒の存在下に酸化脱水素してホルムアルデヒドを製造する方法、エタノールを銅触媒の存在下に脱水素してアセトアルデヒドを製造する方法等がよく知られている。

ところが、これらの公知技術をアルコキシアルコールの脱水素または酸化脱水素によるアルコキシアルデヒドの製造に、そのまま適用しても好成績は得られないことも、ドイツ特許 2,902,805、J. Am. Chem. Soc., 60, 73 (1938)、米国特許 2,170,854 等に報告されている。

本発明の目的は、アルコキシアルコールから高収率でアルコキシアルデヒドを製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、アルコキシアルコールを酸化脱水素してアルコキシアルデヒドを製造する際に用いる触媒を種々研究した結果、銀に対して5 wt% に満たない銅を含有する銀触媒の存在下にアルコキシアルデヒドを酸化脱水素反応を行

BEST AVAILABLE COPY

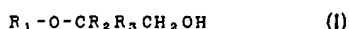
特開昭57-175138 (2)

なうと、好成績でアルコキシアルデヒドを与えることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の方法は、アルコキシアルコールを銀に対し5 wt%に満たない銅を含有する銀触媒の存在下に酸化脱水素して工業的にアルコキシアルデヒドを安価に製造するものである。

本発明の方法によれば、酸化脱水素反応によって得られたアルコキシアルデヒドはそのまゝの状態、多くの場合、未精製のまま次の目的物に誘導するための出発原料に利用することができる。

本発明の方法によって得られるアルコキシアルデヒドは、各種アミン類の出発原料、アミノニトリル、およびアミノ酸の合成原料、なかでもセリンまたはスレオニンをストレッカー反応により合成するための重要な先駆物質である。

本発明の方法における出発物質は、一般式(I)で表わ



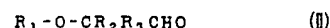
されるアルコキシアルコールであつて、 R_1 は炭

ルデヒド-1 等がある。

本発明の方法において用いられる触媒は銀に対して5 wt%に満たない範囲の銅を含有する銀触媒である。銅の含有量は銀に対して5 wt%以上であるとアルコキシアルデヒドの選択率が低下し、銅を全く添加しない銀触媒であると、原料アルコキシアルコールの転化率が低下し、また、触媒活性の低下が著しい等の欠点がある。銅含有量の上限は上記のように5 wt%であるが、下限は、出発原料、反応条件等で一義的には定め難いが、通常は、0.005～0.01 wt%の値である。通常、0.1～3 wt%の範囲が銅含有量の好ましい範囲として多用される。

本発明の方法において用いる銀-銅触媒は、通常、適当な担体上に担持して使用するのが好ましい。担体への担持量は、銀の価格が高価であるため少ない程コスト的には有利となるが、好ましい担持量は担体の重量に対し0.5～3.0 wt%、より好ましくは2～15 wt%の範囲である。担体としては、反応条件下で不活性なもの

素数1～4のアルキル基、 R_2 および R_3 は水素原子、または炭素数1～2のアルキル基を示す。一般式(I)で表わされる化合物としてはエチレングリコール・モノメチルエーテル、エチレングリコール・モノエチルエーテル、エチレングリコール・ターシャリーブチルエーテル、プロピレングリコール・モノメチルエーテル、1,2-ブチレングリコール-2-イソプロピルエーテル等の化合物がある。これらのアルコキシアルコールを本発明の方法により酸化脱水素することにより得られるアルコキシアルデヒドは、一般式(II)で表わされるものであつて



一般式(II)における R_1 、 R_2 および R_3 は一般式(I)における、それと同一の意味を示すものである。一般式(II)で表わされるアルコキシアルデヒドの例としては、メトキシアセトアルデヒド、エトキシアセトアルデヒド、1-メトキシプロピオンアルデヒド、2-メトキシプロピオンアルデヒド、2-イソプロポキシ-n-ブチルア

ルデヒド-1 等がある。が好ましく、熔融アルミナ、低表面積のシリカ、磁器、シリコンカーバイド、あるいは軽石等が用いられる。上記担体の表面積は、BET法で測定した値が通常50 m²/g以上、特に100 m²/gのものが本発明の方法に適している。

触媒の調製方法としては、常法、例えば所定量の硝酸銀と所定量の硝酸銅の水溶液を担体に浸漬し、200～500℃で空气中で焼成後反応に供する直前に200～400℃で水素で処理する方法、または、酢酸銀と酢酸銅のアモニア水溶液に少量のエタノールアミンを添加し、これを担体に浸漬後、加熱処理する方法等により調製する。

本発明の方法は、通常、高温気相で実施するが、触媒床の温度は、200～600℃、特に350～450℃の範囲が好ましい。

酸化脱水素反応に際し、用いる酸化剤として空気または酸素と不活性ガスとの混合ガスが用いられる。空気はさらに窒素または炭酸ガス等の不活性ガスで希釈して反応に供する場合が多い。

反応物質であるアルコキシアルコールの触媒床への供給量は液空間速度、LHSV、で示せば0.1～2 Hr⁻¹の範囲が好ましい。アルコキシアルコールに対する酸化剤（分子状酸素）の割合は等モル近傍が多用される。

反応混合物の触媒床への接触時間は0.01～1.0秒の範囲が好ましい。

本発明の方法を実施する触媒床は多管式の固定床または流動床が用いられ、反応管を流出した気体は冷却し目的物を液体状にして保集する。冷却保集したアルコキシアルデヒドは一般に不安定であるので、直ちに次の目的物に転換するために反応に供することが好ましい。冷却保集したアルコキシアルデヒドはそのままで直ちに反応、例えば、ストレッカー反応等によるアミノ酸類の合成に用いることができる。

以下、実施例によつて本発明を説明する。

実施例-1

硝酸銀および硝酸第二銅の混合水溶液を電解アルミナ（ノートン社製、SA-101）に浸漬

実施例2～5、および比較例1

硝酸銀と酢酸銅と混合物をアンモニア水（10 wt%）に溶解し、少量のモノエタノールアミンを加えた溶液を、低表面積シリカ系担体（ノートン社 58-5231）に浸漬し、150℃乾燥後、空気流通下150～400℃で熱分解し、触媒を調製した。金属の担体に対する担持量を10 wt%とし、銀に対する銅の組成を種々に変化させ、実施例-1と同様の方法で反応を実施した。得られた結果を表-1に示す。

表-1

実施例 No.	触媒組成 wt%	転化率 %	選択率 mol%
2	Ag 99.5 Cu 0.5	82	87
3	Ag 98.0 Cu 2.0	93	91
4	Ag 96.0 Cu 4.0	94	83
5	Ag 90.0 Cu 10.0	90	57
比較例1	Ag 100 Cu 0	65	80

し、150℃で3時間乾燥、300～350℃にて、空気流通下に3時間焼成、その後、H₂雰囲気下に300～450℃に加熱し触媒を調製した。調製触媒の銀に対する銅の割合は1.5 wt%で、金属の担持量は10 wt%である。

内径20 mmのステンレス管に前記触媒30 ml充填し、反応管の外壁を砂流動浴で400℃に加熱した。ジエチレングリコールモノメチルエーテルを液空間速度0.6 Hr⁻¹で供給し、同時に窒素ガス1.5 L・Hr⁻¹、空気0.3 L・Hr⁻¹供給しながら、触媒床温度406℃で反応させた。

反応管流出物を冷却保集し、保集物の重量と組成を分析した。反応開始2～3時間の間に保集したサンプルの分析値からジエチレングリコール・モノメチルエーテルの転化率98%、メトキシアセトアルデヒドへの選択率は92 mol%であり、微量のメタノール、エタノール、アセトアルデヒドの副生が認められた。反応開始、20～22時間の間に保集したサンプルは、転化率96%、選択率⁹⁴mol%であった。

実施例6～9

銀に対する銅の割合が1.8 wt%の触媒を実施例-1と同様の方法で調製した。この触媒を内径10 mmのガラス製反応管に2 ml充填したマイクロリアクターを用い、種々なアルコキシアルコールを用いて反応を実施した。得られた結果を表-2に示す。

表-2

実施例 No.	アルコキシアルコール	転化率 %	選択率 mol%
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90	89
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	91	85
8	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	87	86
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	89	87

実施例10

酢酸銀と酢酸銅のアンモニア水溶液にエタノール

昭和56年6月8日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第60647号

2. 発明の名称

アルコシアルデヒドの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 (312)三井東圧化学株式会社

代表者 松 兼 谷 誠

電話 581-6111

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

ールアミンを添加し、電触アルミナ(ノートン社 SA-101)に浸漬し乾燥後、200~400℃に窒素流通下に焼成し触媒を調製した。金属の担体に対する担持量は10wt%で、銀に対する銅含量は2wt%である。硝酸銀水溶液をノートン SA-101 に浸漬、乾燥後、200~400℃に窒素流通下焼成し、水素で処理した銀触媒を調製し、銀-銅触媒と銀触媒との活性の経時変化を測定した。反応条件は実施例-1と同様である。得られた結果を表-3に示す。

表-3

触 媒 使用時間	原 料 転 化 率 (%)	
	Ag-Cu/Al ₂ O ₃ 触媒	Ag/Al ₂ O ₃ 触媒
1 Hr	90	75
2	93	70
5	91	69
10	90	67
20	89	60
30	87	48

- 1) 明細書、第2頁、10行目および第3頁、1行目に「好成績」とあるのを「好成绩」と訂正する。
- 2) 同じく、第6頁、4行目に「50ml/g以上」とあるのを「50ml/g以下」と訂正する。
- 3) 同じく、第6頁、4行目に「10ml/gの」とあるのを「10ml/g以下の」と訂正する。
- 4) 同じく、第7頁、10行目および第8頁、下2行目に「保集」とあるのを「捕集」と訂正する。
- 5) 同じく、第7頁、11行目および第8頁、12行目に「冷却保集」とあるのを「冷却捕集」と訂正する。
- 6) 同じく、第8頁、12行目に「保集物」とあるのを「捕集物」と訂正する。

以 上